ERSITE MOHAMMED V-AGDAL
ULTE DES SCIENCES
PARTEMENT DE CHIMIE
-RABAT-

Année Universitaire : 2012 / 2013
Filières DEUG : Sciences Matière Chimie (SMC) et Sciences Matière Physique (SMP)

Semestre S1, module 4 , Chimie Générale I
Contrôle final (Durée 1h30')

I – Soit X un élément qui appartient au groupe IIA et à la deuxième période.
1) Donner sa structure électronique et son numéro atomique. (1 point)
2) Donner l'ion hydrogénoïde de X. (1 point)
3) Donner en fonction de R_H, l'expression de la constante de Rhydberg relative à cet ion hydrogénoïde et calculer sa valeur. (1 point)
4) Calculer la longueur d'onde de la radiation capable d'ioniser cet ion hydrogénoïde. (1 point)
5) Calculer l'énergie correspondante à cette transition. (1 point)

Données : $h = 6{,}62.10^{-34}$ J.s $c = 3.10^{8}$ m.s^{-1} ; $R_H = 1{,}09678.10^{7}$ m^{-1}

II – 1) Que signifie chacun des nombres quantiques n, l, m ? (0,75 point)
2) Pourquoi pour l'orbitale atomique s, nous ne définissons que la densité radiale ? (1 point)
3) A quelle orbitale correspond chacune des fonctions suivantes : $\Psi_{3,0,0}$; $\Psi_{4,2,0}$; $\Psi_{5,3,2}$. (0,75 point)

III – Soient les éléments suivants : Sc (Z=21) ; Cr (Z=24) ; Fe (Z=26).
1) Donner leur structure électronique à l'état fondamental selon la règle de remplissage et selon la disposition spatiale. Souligner la couche de valence. (3 points)
2) Quelle est le nom de cette famille. (1 point)
3) Donner la structure électronique de l'élément X_1 qui appartient à la *même période* de ces éléments et au groupe VIIA. Donner le nom de famille de ce groupe. (1,5 point)
4) Donner la structure électronique de l'élément X_2 qui appartient à la même famille que X_1 et à la deuxième période. (1 point)
5) Classer par ordre croissant les rayons des éléments. Justifier votre réponse.
   5a- X_1 et X_2 (0,5 point)
   5b- X_1 et Sc (0,5 point)
   5c- X_1^{-1} et Kr(Z=36) (0,5 point)
6) Calculer la charge nucléaire effective Z* de l'un des électrons 4s et celle de l'un des électrons 3d du fer. Expliquer en justifiant par les règles de Slater, pourquoi en cas d'ionisation du fer, les électrons 4s partent avant 3d. (2,5 points)
7) Calculer la charge nucléaire effective de l'électron 4s de Fe+ et en déduire les énergies de 1ère et 2ème ionisation du fer. Expliquer la différence entre ces deux valeurs. (2 points)

Rappel des règles de Slater :
Les valeurs des différentes constantes d'écran d'un électron du groupe j sur un électron du groupe i ($\sigma_{j\to i}$) sont :
- Quand i = j $\sigma_{j\to i} = 0{,}35$ (sauf si i = j = 1s, $\sigma_{j\to i} = 0{,}30$)
- Quand i > j $\sigma_{j\to i} = 1$ (sauf si i est sur s ou sur p et $\Delta n = 1$, alors $\sigma_{j\to i} = 0{,}85$)
- Quand i < j $\sigma_{j\to i} = 0$

On considère les groupes de Slater suivant la disposition spatiale:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(1s) ;	(2s2p);	(3s3p) ;	(3d) ;	(4s4p) ;	(4d) ;	(4f) ;	(5s5p) ;	(5d) ;	(5f) ;	(6s6p)…

n	1	2	3	4	5	6
n*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

Corrigé du contrôle final 2012/2013

I- 1) X un élément qui appartient au groupe IIA et à la deuxième période, sa couche de valence sera de type ns^2 avec n = 2, donc $2s^2$.
Structure électronique de X : $1s^2 2s^2$. Son numéro atomique Z = 4.

2) X^{3+} est l'ion hydrogénoïde de X.

3) Constante de Rhydberg relative à X^{3+} est : $K = Z^2.R_H = 4^2 . 1,09678 . 10^7 = 17,54848.10^7\ m^{-1}$.

4) Longueur d'onde de la radiation capable d'ioniser X^{3+} est :

$$\frac{1}{\lambda_{\infty\to 1}} = K\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) \Rightarrow \lambda_{\infty\to 1} = \frac{1}{K} = \frac{1}{17,54848.10^7} = 0,05698.10^{-7}\,m = 56,9\,A^{\circ}$$

5) $$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626.10^{-34}.3.10^8}{56,9.10^{-10}} = 0,348.10^{-16} = 348.10^{-19}\,Joul$$

II- **1)** n : nombre quantique principal, il détermine le niveau d'énergie ou la couche associée à l'électron. n ne peut prendre que des valeurs entières : **n(entier) ≥ 1**.

l : nombre quantique secondaire ou azimutal, il détermine la forme générale de l'orbitale c'est-à-dire la région dans laquelle l'électron se déplace (ou configuration spatiale) : **0 ≤ l(entier) ≤ n-1**

m : nombre quantique magnétique noté (m), ce nombre définit le nombre d'*orbitales atomiques* (nombre de cases quantiques). Il prend les valeurs de –l à +l. **-l ≤ m ≤ +l**

2) pour l'orbitale atomique (s), on ne définit que la densité radiale, car l'orbitale (s) est sphérique, elle ne dépend que du rayon r.

3) Orbitales atomiques associées aux fonctions d'onde suivantes :
$\Psi_{3,0,0}$: couche n = 3 et sous-couche s (l = 0) ⇒ OA : 3s
$\Psi_{4,2,0}$: couche n = 4 et sous-couche d (l = 2) ⇒ OA : 4d
$\Psi_{5,3,2}$.: couche n = 5 et sous-couche f (l = 3) ⇒ OA : 5f

III- 1) Structure électronique à l'état fondamental des éléments Sc, Cr et Fe :

	Règles de remplissage	Disposition spatiale
Sc (Z=21)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^1}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^1 4s^2}$
Cr (Z=24)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^1 3d^5}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5 4s^1}$
Fe (Z=26)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^6}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^6 4s^2}$

2) La couche de valence de ces éléments est type $ns^2(n-1)d^x$, ces éléments appartiennent donc à la famille des métaux de transition.

élément X_1 appartient à la même période que Sc, Cr et Fe et au groupe VIIA.
Cr et Fe appartiennent à la période n = 4. Les éléments du groupe VIIA ont une couche de valence type ns^2np^5, donc l'élément X_1 a une couche de valence $4s^24p^5$. Selon la règle de remplissage, la structure électronique de X_1 est : $1s^22s^22p^63s^23p^6\underline{4s^2}3d^{10}\underline{4p^5}$ $\Rightarrow$ Z= 35, X_1 : Br
X_1 appartient à la famille des halogènes.

4) X_2 appartient à la famille des halogènes et à la deuxième période, sa couche de valence est $2s^22p^5$. Selon la règle de remplissage, la structure électronique de X_2 est : $1s^2\underline{2s^22p^5}$. $\Rightarrow$ Z= 9, X_2 : F.

5) 5a- X_1 et X_2 sont des halogènes, appartiennent au même groupe ; selon un groupe, quand Z augmente, du haut vers le bas, le nombre de couches augmente et par conséquent le rayon augmente.

$Z(X_1) > Z(X_2) \Rightarrow r(X_1) > r(X_2)$

5b- X_1 et Sc appartiennent à la même période n = 4 ; selon la période, quand Z augmente, de gauche à droite, le nombre de couches est constants, mais Z (ou Z*), Fa augmente et par conséquent le rayon diminue. $Z(X_1) > Z(Sc) \Rightarrow r(X_1) < r(Sc)$.

5c- X_1^- (Z = 35, 36 e^-) et Kr (Z = 36, 36 e^-)
X_1^- et Kr ont la même structure électronique, on dit qu'ils sont isoélectroniques, quand Z augmente, le rayon diminue. L'augmentation de Z entraîne l'augmentation de la charge au niveau du noyau et par conséquent une contraction. $Z(Kr) > Z(X_1^-) \Rightarrow r(Kr) < r(X_1^-)$.

6) Fe (Z=26)	$1s^22s^22p^63s^23p^6\underline{4s^23d^6}$	règle de remplissage
	$1s^22s^22p^63s^23p^6\underline{3d^64s^2}$	disposition spatiale
	$(1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^6)(4s^2)$	groupes de Slater

<u>Pour un électron qui appartient à 4s :</u> $Z^*_{4s} = Z - \sum \sigma_{j \to 4s}$

$Z^*_{4s}(Fe) = Z - [1\sigma_{4s4p\to4s4p} + 6\sigma_{3d\to4s4p} + 8\sigma_{3s3p\to4s4p} + 8\sigma_{2s2p\to4s4p} + 2\sigma_{1s\to4s4p}]$
$= 26 - [1(0,35) + 6(0,85) + 8(0,85) + 8(1) + 2(1)]$
$= 26 - (22,25) = 3,75 \Rightarrow$ **Z*(4s) = 3,75**

<u>Pour un électron qui appartient à 3d :</u> $Z^*_{3d} = Z - \sum \sigma_{j \to 3d}$

$Z^*_{3d}(Fe) = Z - [5\sigma_{3d\to3d} + 8\sigma_{3s3p\to3d} + 8\sigma_{2s2p\to3d} + 2\sigma_{1s\to3d}]$
$Z^*(3d) = 26 - [5(0,35) + 8(1) + 8(1) + 2(1)]$
$= 26 - (19,75) = 6,25$ $\Rightarrow$ **Z*(3d) = 6,25**

Si l'électron appartient à 4s, la charge portée par le noyau est Z*(4s) = 3,75 ;
Si l'électron appartient à 3d, la charge portée par le noyau est Z*(3d) = 6,25.

Z*(4s) < Z*(3d)

Les électrons 4s subissent un effet écran plus important que les électrons 3d, la force qui les retient est plus faible que celle sur l'orbitale 3d. C'est pourquoi, en cas d'ionisation, les électrons 4s partent les premiers.

7) Fe (Z=26, 26 électrons) $(1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^6)(4s^2)$

Fe^+ (Z=26, 25 électrons) $(1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^6)(4s^1)$

$$Z^*_{4s}(Fe^+) = Z - [6\sigma_{3d\to4s4p} + 8\sigma_{3s3p\to4s4p} + 8\sigma_{2s2p\to4s4p} + 2\sigma_{1s\to4s4p}]$$
$$= 26 - 6(0,85) + 8(0,85) + 8(1) + 2(1)]$$
$$= 26 - (21,9) = 4,1 \quad \Rightarrow \mathbf{Z^*(4s) = 4,1}$$

I_1 correspond à la réaction : $Fe \rightarrow Fe^+ + 1e^-$: énergie de 1ère **ionisation de Fe**

I_2 correspond à la réaction : $Fe^+ \rightarrow Fe^{2+} + 1e^-$: énergie de 2ème **ionisation de Fe**

$$\begin{cases} I_1 = E(Fe^+) - E(Fe) \\ I_2 = E(Fe^{2+}) - E(Fe^+) \end{cases}$$

Fe (Z=26, 26 électrons) $(1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^6)(4s^2)$

Fe^+ (Z=26, 25 électrons) $(1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^6)(4s^1)$

Fe^{2+} (Z=26, 24 électrons) $(1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^6)(4s^0)$

$E(Fe) = 2E_{1s}(Fe) + 8E_{2s2p}(Fe) + 8E_{3s3p}(Fe) + 6E_{3d}(Fe) + 2E_{4s4p}(Fe)$

$E(Fe^+) = 2E_{1s}(Fe^+) + 8E_{2s2p}(Fe^+) + 8E_{3s3p}(Fe^+) + 6E_{3d}(Fe^+) + 1E_{4s4p}(Fe^+)$

$E(Fe^{2+}) = 2E_{1s}(Fe^{2+}) + 8E_{2s2p}(Fe^{2+}) + 8E_{3s3p}(Fe^{2+}) + 6E_{3d}(Fe^{2+})$

$I_1 = E_{4s4p}(Fe^+) - 2E_{4s4p}(Fe)$ et $I_2 = -E_{4s4p}(Fe^+)$

$$E_{4s4p}(Fe) = \frac{Z^{*2}_{4s4p}(Fe)}{n^{*2}}(-13,6) = \frac{(3,75)^2}{3,7^2}(-13,6) = -13,976eV$$

$$E_{4s4p}(Fe^+) = \frac{Z^{*2}_{4s4p}(Fe^+)}{n^{*2}}(-13,6) = \frac{(4,1)^2}{3,7^2}(-13,6) = -16,70eV$$

$I_1 = -16,70 - 2(-13,97) = 11,24$ eV et $I_2 = 16,70$ eV

$I_2 > I_1$, le départ d'un 2ème électron diminue de plus en plus l'effet d'écran sur ceux qui restent. Ces derniers sont alors plus attirés par le noyau. Pour arracher donc un 2ème électron, il faut fournir plus d'énergie, d'où la forte valeur de I_2.

Z ≤ 7 avec interaction

$i = \frac{1}{2}(n - n^*)$ [i : n° de liaison ; n : liant, n* antiliant]

i = 3 ... i = 2,5

i(N₂) > i(N₂⁺) ⇒ ... ⇒ ΔH(N₂) > ΔH(N₂⁺) ⇒ N₂ plus stable.

100% ionique ⇒ δ = 1 (NaCl)

100% covalente ⇒ δ = 0 (Cl–Cl)

i = 100 δ = ... × 100 pourcentage de caractère ionique

μ(D) = 4,8 d (Å)

μ = 4,8 δ d moment dipolaire

$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$ $n_2 > n_1$

$E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{Z^2}{n^2} E_1(H)$

$r = n^2 r_1 = \frac{n^2}{Z} r_1(H)$

blocs s, p, d, f ; I alcalins ; II alcalino-terreux ; chalcogènes ; halogènes ; gaz rares ; métaux de transition

$|F_e| = |F_c| \Rightarrow \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$

$E_p = \int_\infty^r |F_a| = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$; $E_c = \frac{1}{2}mv^2 \rightarrow E_c = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

$E_t = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$

$mvr = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow v^2 = \left(\frac{nh}{2\pi m r}\right)^2$ et $v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r m}$

$\Rightarrow r = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi Z e^2 m}$ ⇒ $E_t = -\frac{Z^2}{n^2}\cdot\frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2}$

$E = mc^2 = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = h/mc$

$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$; $\Delta p = m\Delta v$

$\Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m}$

$I = E_A^{n+1} - E_{A}^{(n-1)+}$